

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

AJ

PUBLICATION NUMBER : 2001068153
PUBLICATION DATE : 16-03-01

APPLICATION DATE : 24-08-99
APPLICATION NUMBER : 11236524

APPLICANT : NGK INSULATORS LTD;

INVENTOR : NEMOTO HIROSHI;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/58

TITLE : LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To remove or fix the moisture and HF in an electrolyte that exert a harmful influence on cycle characteristics of a battery so as to suppress decomposition of the electrolyte and obstruction of battery reaction by adding a water extraction agent to a nonaqueous electrolyte containing a lithium compound as an electrolyte salt.

SOLUTION: The water extraction agent is a material dissolving in a nonaqueous electrolyte, an organic phosphorus compound is listed, and the phosphorous compound having P=O bonding, especially a phosphate or a phosphine oxide is preferable. A hydrofluoric acid extraction agent is added to the nonaqueous electrolyte containing the lithium compound as the electrolyte, the hydrofluoric acid extraction agent is preferable to be an organic silicone compound or an organic antimony compound, especially the compound dissolving in the nonaqueous electrolyte. As the preferable organic silicone compound, silanes are listed. Simultaneous addition of the water extraction agent and the hydrofluoric acid extraction agent to the electrolyte is preferable.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-68153
(P2001-68153A)

(43) 公開日 平成13年 3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 0 3
4/58		4/58	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-236524

(22) 出願日 平成11年 8月24日 (1999.8.24)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号

(72) 発明者 楊 立

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日
本碍子株式会社内

(72) 発明者 吉田 俊広

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号 日
本碍子株式会社内

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

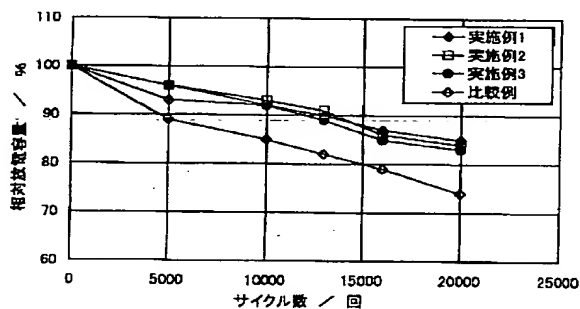
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液中に存在する微量水分を除去することにより、電解質の分解を抑制し、サイクル特性及び信頼性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池である。非水電解液に有機リン化合物といった水抽出剤を添加して、非水電解液中の微量水分を除去した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該非水電解液に、水抽出剤が添加されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記水抽出剤が前記非水電解液に溶解するものであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記水抽出剤が有機リン化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記有機リン化合物がP=O結合を有するものであることを特徴とする請求項3記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記有機リン化合物がリン酸エステル若しくはフォスフィンオキサイドであることを特徴とする請求項3又は4記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記電解液に、フッ酸抽出剤が添加されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該非水電解液に、フッ酸抽出剤が添加されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項8】 前記フッ酸抽出剤が有機シリコン化合物若しくは有機アンチモン化合物であることを特徴とする請求項6又は7記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記フッ酸抽出剤が前記非水電解液に溶解するものであることを特徴とする請求項6～8のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記有機シリコン化合物がシラン類であることを特徴とする請求項8又は9記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 当該リチウム化合物が六フッ化リン酸リチウムであることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 正極活物質として、リチウムとマンガンを主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガニウム酸リチウムが用いられていることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 電池容量が2Ah以上であることを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 電気自動車又はハイブリッド電気自動車に用いられることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、サイクル特性及び信頼性に優れ、また、製造が容易なリチウム二次電池

に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、近年、携帯型の通信機器やノート型パーソナルコンピュータ等の電子機器の電源を担う、小型でエネルギー密度の大きな充放電可能な二次電池として、広く用いられるようになってきている。また、国際的な地球環境の保護を背景として省資源化や省エネルギー化に対する関心が高まる中、リチウム二次電池は、自動車業界において積極的な市場導入が検討されている電気自動車用のモータ駆動用バッテリー、或いは夜間電力の保存による電力の有効利用手段としても期待されており、これらの用途に適する大容量リチウム二次電池の実用化が急がれている。

【0003】 リチウム二次電池には、一般的に、リチウム遷移金属複合酸化物等が正極活物質として、またハードカーボンや黒鉛といった炭素質材料が負極活物質としてそれぞれ用いられる。リチウム二次電池の反応電位は、約4.1Vと高いために、電解液として、従来のような水系電解液を用いることができず、このため有機溶媒にリチウムイオン(Li⁺)電解質を溶解した非水電解液が用いられる。そして、充電反応は正極活物質中のLi⁺が、非水電解液中を通して負極活物質へ移動して捕捉されることで起こり、放電時には逆の電池反応が起こる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ここで、非水電解液には、製造段階からコンタミとして微量ではあっても水分が混在していることが常である。また、電池を構成する各種の材料や部品(正極活物質や金属端子、電池ケース等)は、一般的には通常の大気雰囲気において保存されているため、それら部品の表面に吸着等していた水分が、電池を作製し終えた時点で、非水電解液に入り込むことがあり得る。

【0005】 このような水分が非水電解液中に存在する場合、水分によって電解質が分解し、酸性物質等が発生した場合には、電池寿命が短くなる問題が生ずる。例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)は、有機溶媒に溶解して高い電導度を示すために、電解質として最も注目されているが、LiPF₆を用いた場合には、溶媒中に水分が存在するとフッ化水素酸(HF)が発生し、このHFが電池容器や集電体等の金属材料を溶解、腐食させ、またLi⁺の作用をも阻害する等、電池劣化の原因となることが問題となっている。このような電池特性の劣化は、充放電を繰り返すサイクル運転において顕著に現れ、二次電池としての致命的な欠点となる。

【0006】 そこで、非水電解液中の水分を除去する方法として、特開平9-139232号公報には、非水電解液にホウ素化合物やゼオライト等を含有させる方法が、特開平7-122297号公報には非水電解液に無水酢酸等の酸無水物を添加する方法が、それぞれ開示さ

れている。

【0007】 しかしながら、非水電解液にホウ素化合物を添加する方法は、 LiPF_6 と非水電解液中の水分が反応して生ずる HF が更に金属容器等と反応して生じたフッ素イオン(F^-)を、ホウ素化合物と反応させて固定化するため、結果的に金属容器等の腐食が起こった後の対処方法となる。

【0008】 また、電気自動車用等に用いられる大容量のリチウム二次電池としては、例えば、長さ数メートル、幅数十センチの金属箔の両面に電極活物質を塗工した正負電極板を、セパレータを介して密接に捲回してなる内部電極体を電池ケースに収容した後に、非水電解液を内部電極体に含浸させてなるものを挙げることができるが、この場合、ゼオライト等の固体粉末はこの内部電極体の内部には含浸し難い問題がある。

【0009】 つまり、ゼオライトは、電池に充填する前の非水電解液の水分除去処理に用いることは十分に有効であっても、電池内に存在させたときの水分除去効果には疑問がある。更に固体粉末は、内部電極体内に含浸できたとしても、セパレータを部分的に目詰まりさせ、電池反応を阻害するおそれがある。

【0010】 一方、酸無水物を用いた場合には、酸無水物が水和することによって水分除去を行うことができるが、大電流の放電等を行って電池温度が上昇した場合には、容易に水の脱離反応が起こり、再び水分が非水電解液中へ溶け込むために、長期信頼性という観点からは、必ずしも十分な方法とは言えない。

【0011】 なお、非水電解液に水分除去剤を添加した場合であっても、完全に水分を取り除くことは困難であることが予想される。従って、 HF の発生を不可避と考え、水分除去剤に加えて HF を除去する成分をも添加し、 HF による金属材料の腐食等を防止することが好ましいと考えられる。また、水分除去剤に代えて、 HF 除去剤を添加することにより、 HF による金属腐食と電池反応の妨害を抑止することができると考えられる。

【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電池のサイクル特性に大きな影響を与える電解液中の水分及び HF を除去若しくは固定化することにより、電解質の分解や電池反応の阻害を抑制して、信頼性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0013】 即ち、本発明によれば、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、非水電解液に、水抽出剤が添加されていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0014】 水抽出剤としては、非水電解液に溶解するものが好適に用いられ、具体的には、有機リン化合物を挙げることができる。この有機リン化合物は $\text{P}=\text{O}$ 結

合を有するものであること、更には、リン酸エステル若しくはフォスフィンオキサイドであることが好ましい。

【0015】 また、本発明によれば、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたリチウム二次電池であって、当該非水電解液に、フッ酸抽出剤が添加されていることを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0016】 ここで、フッ酸抽出剤としては、有機シリコン化合物若しくは有機アンチモン化合物が好適に用いられ、特に非水電解液に溶解するものを用いることが好ましい。有機シリコン化合物として好適に用いられるものはシラン類である。なお、電解液に水抽出剤とフッ酸抽出剤を同時に添加することも、好ましい。

【0017】 上述した本発明のリチウム二次電池に用いられる電極活物質には特に制限はないが、正極活物質として、リチウムとマンガンの主成分とした立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウムを用いると、電池の内部抵抗を小さく抑えることができ、この場合に、非水電解液の劣化抑制との相乗効果でサイクル特性の向上が図られ、好ましい。本発明のリチウム二次電池は、電池容量が 2Ah 以上の大型電池に好適に採用され、また、大電流の放電が頻繁に行われる電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用電源等として好適に用いられる。

【0018】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウム二次電池は、リチウム化合物を電解質として含む非水電解液を用いたものであって、その非水電解液の劣化を抑制することによりサイクル特性の向上を図ったものである。従って、その他の材料や電池構造には何ら制限はない。以下、先ず、最初に電池を構成する主要部材並びにその構造について概説する。

【0019】 リチウム二次電池の心臓部とも言える内部電極体の1つの構造は、小容量のコイン電池にみられるような、正負各電極活物質を円板状にプレス成形したものでセパレータを挟んだ単セル構造である。

【0020】 コイン電池のような小容量電池に対して、容量の大きい電池に用いられる内部電極体の1つの構造は捲回型である。図1の斜視図に示されるように、捲回型内部電極体1は、正極板2と負極板3とを、多孔性ポリマーからなるセパレータ4を介して正極板2と負極板3とが直接に接触しないように巻芯13の外周に捲回して構成される。正極板2及び負極板3（以下、「電極板2・3」と記す。）に取り付けられる電極リード5・6の数は最低1本あればよく、複数の電極リード5・6を設けて集電抵抗を小さくすることも容易に行うことができる。

【0021】 内部電極体の別の構造としては、コイン電池に用いられる単セル型の内部電極体を複数段に積層してなる積層型が挙げられる。図2に示すように、積層

型内部電極体7は、所定形状の正極板8と負極板9とをセバレータ10を挟みながら交互に積層したもので、1枚の電極板8・9に少なくとも1本の電極リード11・12を取り付ける。電極板8・9の使用材料や作製方法等は、後述する捲回型内部電極体1における電極板2・3等と同様である。

【0022】 次に、捲回型内部電極体1を例に、その構成について更に詳細に説明する。正極板2は集電基板の両面に正極活物質を塗工することによって作製される。集電基板としては、アルミニウム箔やチタン箔等の正極電気化学反応に対する耐蝕性が良好である金属箔が用いられるが、箔以外にパンチングメタル或いはメッシュ（網）を用いることもできる。また、正極活物質としては、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）やコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）等のリチウム遷移金属複合酸化物が好適に用いられ、好ましくは、これらにアセチレンブラック等の炭素微粉末が導電助材として加えられる。

【0023】 ここで、特に、立方晶スピネル構造を有するマンガン酸リチウム（以下、「 LiMn_2O_4 スピネル」と記す。）を用いると、他の電極活物質を用いた場合と比較して、内部電極体の抵抗を小さくすることができ、好ましい。後述する本発明における非水電解液の特性改善の効果は、この内部抵抗の低減の効果と組み合わせることで、より顕著に現れて電池のサイクル特性の向上が図られ、好ましい。

【0024】 なお、 LiMn_2O_4 スピネルは、このような化学量論組成のものに限定されるものではなく、 Mn の一部を1以上の他の元素で置換した、一般式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ M は置換元素、 X は置換量を表す。）で表されるスピネルも好適に用いられる。置換元素 M としては、以下、元素記号で列記するが、 Li 、 Fe 、 Mn 、 Ni 、 Mg 、 Zn 、 B 、 Al 、 Co 、 Cr 、 Si 、 Ti 、 Sn 、 P 、 V 、 Sb 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W が挙げられる。

【0025】 ここで、置換元素 M にあっては、理論上、 Li は+1価、 Fe 、 Mn 、 Ni 、 Mg 、 Zn は+2価、 B 、 Al 、 Co 、 Cr は+3価、 Si 、 Ti 、 Sn は+4価、 P 、 V 、 Sb 、 Nb 、 Ta は+5価、 Mo 、 W は+6価のイオンとなり、 LiMn_2O_4 中に固溶する元素であるが、 Co 、 Sn については+2価の場合、 Fe 、 Sb 及び Ti については+3価の場合、 Mn については+3価、+4価の場合、 Cr については+4価、+6価の場合もあり得る。

【0026】 従って、各種の置換元素 M は混合原子価を有する状態で存在する場合がありますが、また、酸素の量については、必ずしも化学量論組成で表されるように4であることを必要とせず、結晶構造を維持するための範囲内で欠損して、或いは過剰に存在していても構わない。

【0027】 正極活物質の塗工は、正極活物質粉末に

溶剤やバインダ等を添加して作製したスラリー或いはペーストを、ロールコート法等を用いて、集電基板に塗布・乾燥することで行われ、その後に必要に応じてプレス処理等が施される。

【0028】 負極板3は、正極板2と同様に作製することができる。負極板3の集電基板としては、銅箔若しくはニッケル箔等の負極電気化学反応に対する耐蝕性が良好な金属箔が好適に用いられる。負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や、人造黒鉛や天然黒鉛等の高黒鉛化炭素質粉末が用いられる。

【0029】 セバレータ4としては、マイクロポアを有する Li^+ 透過性のポリエチレンフィルム（PEフィルム）を、多孔性の Li^+ 透過性のポリプロピレンフィルム（PPフィルム）で挟んだ三層構造としたものが好適に用いられる。これは、内部電極体の温度が上昇した場合に、PEフィルムが約130℃で軟化してマイクロポアが潰れ、 Li^+ の移動即ち電池反応を抑制する安全機構を兼ねたものである。そして、このPEフィルムをより軟化温度の高いPPフィルムで挟持することによって、PEフィルムが軟化した場合においても、PPフィルムが形状を保持して正極板2と負極板3の接触・短絡を防止し、電池反応の確実な抑制と安全性の確保が可能となる。

【0030】 この電極板2・3とセバレータ4の捲回作業時に、電極板2・3において電極活物質の塗工されていない集電基板が露出した部分に、電極リード5・6がそれぞれ取り付けられる。電極リード5・6としては、それぞれの電極板2・3の集電基板と同じ材質からなる箔状のものが好適に用いられる。電極リード5・6の電極板2・3への取付は、超音波溶接やスポット溶接等を用いて行うことができる。このとき、図1に示されるように、内部電極体1の一端面に一方の電極の電極リードが配置されるように電極リード5・6をそれぞれ取り付けると、電極リード5・6間の接触を防止することができ、好ましい。

【0031】 電池の組立に当たっては、まず、電流を外部に取出すための端子との電極リード5・6との導通を確保しつつ、作製された内部電極体1を電池ケースに挿入して安定な位置にホールドする。その後、非水電解液を含浸させた後に、電池ケースを封止することで電池が作製される。

【0032】 さて、次に本発明のリチウム二次電池に用いられる非水電解液について説明する。溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）といった炭酸エステル系のもの、プロピレンカーボネート（PC）やγ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の単独溶媒若しくは混合溶媒が好適に用いられる。

【0033】 このような溶媒に溶解されるリチウム化合物、即ち電解質としては、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) やホウフッ化リチウム (LiBF_4) 等のリチウム錯体フッ素化合物、或いは過塩素酸リチウム (LiClO_4) といったリチウムハロゲン化物等が挙げられ、1種類若しくは2種類以上を前記溶媒に溶解して用いる。特に、酸分解が起こり難く、非水電解液の導電性の高い LiPF_6 を用いることが好ましい。

【0034】 このような非水電解液の作製に当たっては、溶媒や電解質の製造段階、貯蔵段階で厳重な水分管理がなされるが、微量水分の混入は避けられない。また、電池の組立工程を考えれば、非水電解液以外の部品は、通常は大気中に保管されるので、その表面に微量の水分を吸着している可能性は極めて高く、このような水分は電池組立前や組立時に乾燥等の処理を行っても、容易に除去できるものではない。

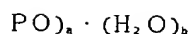
【0035】 そこで本発明においては、電池内に充填する電解液として、前述した電解質を所定の有機溶媒に溶解してなる一般的な非水電解液に、更に、水抽出剤を添加したものをを用いる。水抽出剤の添加により、電池への注入前には非水電解液中の水分濃度を低下させることが可能となり、また、電池への注入後においては、電極板等に吸着していた水分の除去が容易に行われることとなる。こうして電解質の分解が抑制され、サイクル特性の向上が図られる。

【0036】 本発明における水抽出剤とは、先に引用した特開平9-139232号公報や特開平7-122297号公報に開示された水分除去剤を含まない概念であり、有機溶媒に溶解し、有機溶媒中に存在する活性の高いフリーな水分子と、(水抽出剤) $\cdot (\text{H}_2\text{O})$ の形で反応し、水の活性を下げる性質を有するものをいう。

【0037】 このような水抽出剤としては、電解液と均一に混合して、内部電極体内に均一に含浸される液体状のものをを用いることが好ましい。本発明に用いることができる水抽出剤としては、具体的には有機リン化合物やアミン化合物等を挙げることができる。有機リン化合物を用いる場合には、 $\text{P}=\text{O}$ 結合を有するものであることが好ましく、化合物名を挙げれば、トリメチルフォスフェイト、トリ-2-プロピルフォスフェイト、トリブチルフォスフェイト、テトラインプロピルエチレンフォスフォネイト等のリン酸エステルや、トリブチルフォスフィンオキサイド、トリオクチルフォスフィンオキサイド、トリフェニルフォスフィンオキサイド等のフォスフィンオキサイドを挙げることができる。

【0038】 ここで、トリメチルフォスフェイトを用いた場合の水抽出の反応は、下記の化1式のように表される。

【0039】



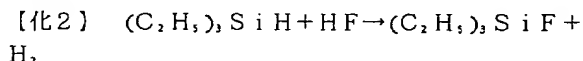
【0040】 さて、上述したように非水電解液に抽出剤を添加した場合であっても、完全に水分を取り除くことは困難であることが予想される。従って、水抽出剤に加えて、 HF を直接に除去するフッ酸抽出剤をも添加し、 HF による金属材料の腐食等を防止することが好ましいと考えられる。また、フッ酸抽出剤は、水抽出剤に代えて単独で非水電解液に添加することによっても、 HF による金属腐食等の抑制に寄与し、サイクル特性の向上が図られると考えられる。

【0041】 このような観点から、本発明においては、非水電解液にフッ酸抽出剤を添加することも好適に行われる。フッ酸抽出剤は、水抽出剤と併用して用いることができるが、後述する試験結果に示されるように、単独で用いた場合であっても、水抽出剤を単独で用いた場合と同様に、サイクル特性の向上に大きく寄与することが確認された。

【0042】 フッ酸抽出剤としては、有機シリコン化合物若しくは有機アンチモン化合物が好適に用いられ、水抽出剤と同様に、液体材料を用いることが好ましい。有機シリコン化合物としては、シラン類やポリシロキサンを挙げることができ、特に好適に用いられるものはトリエチルシラン、トリフェニルシラン、メチルトリエトキシシラン、ケイ酸エチル、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリクロロシラン、ヨードトリメチルシラン等のシラン類である。有機アンチモン化合物としては、テトラフェニルアンチモンイオンを挙げることができる。

【0043】 ここで、トリエチルシランを用いた場合のフッ酸抽出の反応は、下記の化2式のように表される。

【0044】



【0045】 なお、本発明におけるフッ酸抽出剤は、上記化2式に示されるように、 HF そのものを固定化するものではなく、フッ素イオンとの化合物を形成するものである。シラン類を用いた場合には、水素ガスの発生があるが、その発生量は微量であり、電池内圧へ大きな変化をもたらすものではなく、電池特性に悪影響を与えるものでもない。

【0046】 図3は、表1に示した種々の非水電解液を用いて作製した電池のサイクル特性を示したグラフである。電解質としては LiPF_6 を用い、また、有機溶媒としては EC と DEC の等量 (等体積) 混合溶媒を用いており、これらは全ての試料について共通である。そして、表1に示されるように、実施例1では水抽出剤としてトリエチルシランが添加され、実施例2ではフッ酸抽出剤としてリン酸トリブチルが添加され、実施例3ではトリエチルシランとリン酸トリブチルの両方が添加さ

れているが、比較例では水抽出剤とフッ酸抽出剤のいずれも添加されていない。
* [0047]
* [表1]

	添加物	非水電解液1ml 当たりの添加量	非水電解液	
			電解質	有機溶媒
実施例1	トリエチルシラン	10 μ l	LiPF ₆	EC+DEC
実施例2	リン酸トリブチル	10 μ l		
実施例3	トリエチルシラン／	5 μ l／		
	リン酸トリブチル	5 μ l		
比較例	(無し)	—		

【0048】 なお、実施例1～3及び比較例に係る電池は、 LiMn_2O_4 スピネルを正極活物質とし、これに導電助剤としてアセチレンブラックを外比で4重量%ほど添加したものに、更に溶剤、バインダを加えて作製した正極材料スラリーを、厚さ20 μm のアルミニウム箔の両面にそれぞれ約100 μm の厚みとなるように塗工して作製した正極板と、同様の方法を用いて、カーボン粉末を負極活物質として、厚さ10 μm の銅箔に約80 μm の厚みとなるように塗工して作製した負極板とを用いて捲回型内部電極体を作製し、電池ケースに収容後、前記非水電解液をそれぞれ充填して作製したものである。これら各種電池の初回充電後の電池容量は、全て約10Ahであった。

【0049】 また、サイクル試験は、図4に示される充放電サイクルを1サイクルとして、これを繰り返すことにより行った。即ち、1サイクルは放電深度50%の充電状態の電池を10C(放電レート)相当の電流100Aにて9秒間放電した後18秒間休止し、その後70Aで6秒間充電後、続いて18Aで27秒間充電し、再び50%の充電状態とするパターンに設定した。なお、充電の2回目(18A)の電流値を微調整することにより、各サイクルにおける放電深度のずれを最小限に止めた。また、この耐久試験中の電池容量の変化を知るために、適宜、0:2Cの電流強さで充電停止電圧4.1V、放電停止電圧2.5Vとした容量測定を行い、所定のサイクル数における電池容量を初回の電池容量で除した値により相対放電容量を求めた。

【0050】 試験結果は、図3に示されるように、水抽出剤若しくはフッ酸抽出剤の少なくとも一方が非水電解液に添加されている場合に、比較例に係る電池と比較して、サイクル特性が改善されることが確認された。水抽出剤とフッ酸抽出剤の両方が添加された実施例3のサイクル特性が、実施例1や実施例2と同等であるのは、全添加量が同量であることに起因するものと考えられる。

【0051】 さて、上述した本発明のリチウム二次電池は、電池構造を問うものではないことはいうまでもない。ここで、小容量のコイン電池では、電池自体が小さいために、その部品の作製、保管並びに電池組立を不活性ガス雰囲気で行う等、水分管理が容易である。しか

し、前述した捲回型或いは積層型の内部電極体1・7を用いる容量の大きい電池の作製に当たっては、例えば、集電基板への電極活物質の塗工は比較的大規模な装置を用いる必要もあり、室内であっても外気と同様の雰囲気で行われ、特に水分管理を行う恒温恒湿室であっても完全に水分を除去した環境で作製されることは、製造コストの点から、現実的に考え難い。

【0052】 従って、本発明は、製造工程での水分管理が容易ではない電池容量の大きな電池に好適に採用される。具体的には、捲回型或いは積層型の内部電極体1・7が用いられる電池容量が2Ah以上のものに好適に採用される。電池の用途も限定されるものでないことはいうまでもないが、低内部抵抗と優れたサイクル特性が要求される大容量電池として、電気自動車又はハイブリッド電気自動車のモータ駆動用に特に好適に用いることができる。

【0053】 なお、電気自動車等のモータ駆動用電池においては、加速時や登坂時等に大電流の放電が必要とされ、このときには電池温度の上昇が起こる。しかし、本発明の少なくとも水抽出剤若しくはフッ酸抽出剤の少なくとも一方を添加した非水電解液を用いた場合には、電池温度が上昇した場合であっても、抽出された水分やHFが、再び遊離して非水電解液中に溶け込むことが起こり難いために、サイクル特性の良好な維持が図られる。

【0054】

【発明の効果】 本発明によれば、非水電解液を電池内へ充填する前後のいずれの時点においても、効率的かつ確実に、非水電解液中の水分やHFを除去することが可能である。特に、電池を組み立てる間や部品に吸着等していた水分が非水電解液へ溶け込むことで電池内において充填後に非水電解液に含まれることとなる水分の除去と、このような水分によって発生するHFの除去も行うことができる利点がある。本発明は、水分除去効果やHF除去効果により、サイクル特性の向上、即ち、電池の超寿命化が図られるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 捲回型内部電極体の構造を示す斜視図である。

【図2】 積層型内部電極体の構造を示す斜視図であ

11

12

る。

【図3】 サイクル試験結果を示すグラフである。

【図4】 サイクル試験における充放電パターンを示すグラフである。

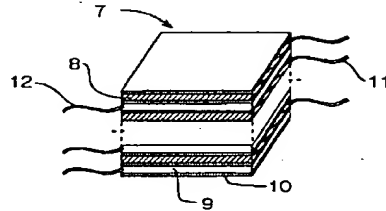
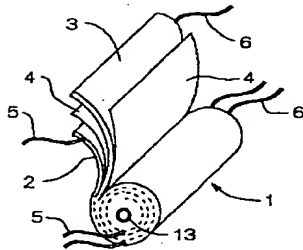
【符号の説明】

* 巻芯。

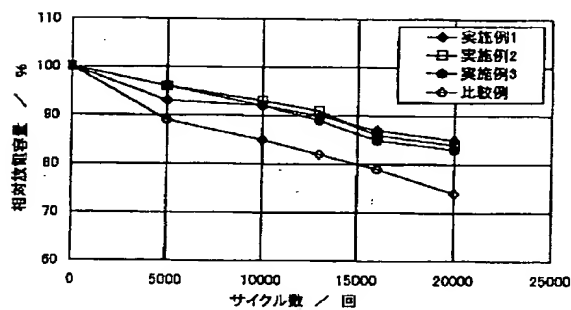
* 1…捲回型内部電極体、2…正極板、3…負極板、4…セパレータ、5…電極リード、6…電極リード、7…積層型内部電極体、8…正極板、9…負極板、10…セパレータ、11…電極リード、12…電極リード、13…巻芯。

【図1】

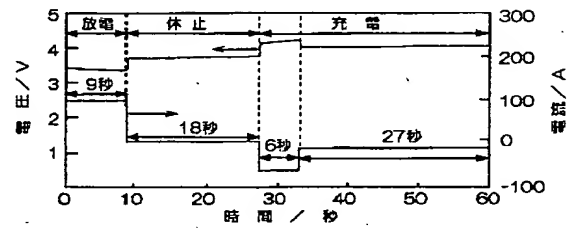
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 根本 宏

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA04-BB05

5H029 AJ05 AK03 AL06 AM01 AM03

AM05 AM07 BJ02 BJ03 BJ14

DJ09

JAPANESE

[JP,2001-068153,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A lithium secondary battery which is a lithium secondary battery using nonaqueous electrolyte which contains a lithium compound as an electrolyte, and is characterized by water extractant being added by the nonaqueous electrolyte concerned.

[Claim 2] A lithium secondary battery according to claim 1 characterized by being what said water extractant dissolves in said nonaqueous electrolyte.

[Claim 3] A lithium secondary battery according to claim 1 or 2 characterized by said water extractant being an organic phosphorous compound.

[Claim 4] A lithium secondary battery according to claim 3 characterized by said organic phosphorous compound being what has P=O association.

[Claim 5] A lithium secondary battery according to claim 3 or 4 characterized by said organic phosphorous compound being phosphoric ester or phosphine oxide.

[Claim 6] A lithium secondary battery given in any 1 term of claims 1-5 characterized by fluoric acid extractant being added by said electrolytic solution.

[Claim 7] A lithium secondary battery which is a lithium secondary battery using nonaqueous electrolyte which contains a lithium compound as an electrolyte, and is characterized by fluoric acid extractant being added by the nonaqueous electrolyte concerned.

[Claim 8] A lithium secondary battery according to claim 6 or 7 characterized by said fluoric acid extractant being an organic silicon compound or organic antimony compounds.

[Claim 9] A lithium secondary battery given in any 1 term of claims 6-8 characterized by being what said fluoric acid extractant dissolves in said nonaqueous electrolyte.

[Claim 10] A lithium secondary battery according to claim 8 or 9 characterized by said organic silicon compounds being silanes.

[Claim 11] A lithium secondary battery given in any 1 term of claims 1-10 characterized by the lithium compound concerned being a 6 phosphorus-fluoride acid lithium.

[Claim 12] A lithium secondary battery given in any 1 term of claims 1-11 characterized by using a manganic acid lithium which has cubic Spinel structure which used a lithium and manganese as a principal component as positive active material.

[Claim 13] A lithium secondary battery given in any 1 term of claims 1-12 characterized by cell capacity being 2 or more Ahs.

[Claim 14] A lithium secondary battery given in any 1 term of claims 1-13 characterized by being used for an electric vehicle or a hybrid electric vehicle.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention is excellent in a cycle property and reliability, and relates to a lithium secondary battery with easy manufacture.

[0002]

[Description of the Prior Art] A lithium secondary battery is widely used increasingly in recent years as a rechargeable battery which bears the power supply of electronic equipment, such as communication equipment of a pocket mold, and a note type personal computer, and in which charge and discharge with big energy density are small and possible. Moreover, while the interest about saving-resources-izing or energy saving increases by making protection of international earth environment into a background, the lithium secondary battery is expected also as a deployment means of the power by conservation of the dc-battery for motorised for electric vehicles with which positive commercial-scene installation is considered in the auto industry, or the Nighttime power, and utilization of the mass lithium secondary battery suitable for these uses is hurried.

[0003] Generally carbonaceous materials [multiple oxide / lithium transition-metals], such as hard carbon as positive active material and a graphite, are used for a lithium secondary battery as a negative-electrode active material, respectively. With about 4.1 V, since the reaction potential of a lithium secondary battery is high, the basin system electrolytic solution like before cannot be used for it as the electrolytic solution, but the nonaqueous electrolyte which dissolved the lithium ion (Li⁺) electrolyte in the organic solvent for this reason is used. And a charge reaction occurs by Li⁺ in positive active material moving to a negative-electrode active material, and being caught [be / it / under / nonaqueous electrolyte / passing], and the cell reaction of reverse occurs at the time of discharge.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is a usual state that moisture is intermingled from the manufacture phase in nonaqueous electrolyte here even if it is a minute amount as contamination. Moreover, since various kinds of material and components (a positive-active-material metallurgy group terminal, cell case, etc.) which constitute a cell are generally saved in the usual atmospheric-air ambient atmosphere, when the moisture which was carrying-out adsorption etc. to the surface of these components finishes producing a cell, it may enter into nonaqueous electrolyte.

[0005] When such moisture exists in nonaqueous electrolyte, an electrolyte decomposes with moisture, and when the acid etc. occurs, the problem to which a battery life becomes short arises. For example, although it is most observed as an electrolyte in order for a 6 phosphorus-fluoride acid lithium (LiPF₆) to dissolve in an organic solvent and to show high electric conductivity When LiPF₆ is used, becoming the cause of cell deterioration, such as a hydrofluoric acid (HF) occurring, if moisture exists in a solvent, and this HF making metallic materials, such as a cell container and a charge collector, dissolve and corrode, and also checking an operation of Li⁺, poses a problem. Deterioration of such a cell property appears notably in cycle operation which repeats charge and discharge, and serves as a fatal defect as a rechargeable battery.

[0006] Then, the way the method of making nonaqueous electrolyte contain a boron compound, a zeolite, etc. adds acid anhydrides, such as an acetic anhydride, to JP,7-122297,A at nonaqueous electrolyte is indicated by JP,9-139232,A as a method of removing the moisture in nonaqueous electrolyte, respectively.

[0007] However, since HF which the moisture in LiPF₆ and nonaqueous electrolyte reacts and produces makes the fluorine ion (F⁻) which reacted with the metal vessel etc. further and was produced react with a boron compound and

fixes it, the method of adding a boron compound to nonaqueous electrolyte turns into a solution after the corrosion of a metal vessel etc. takes place as a result.

[0008] moreover, as a mass lithium secondary battery used for electric vehicles for example, a length of several m and the number of width of face, although the thing which comes to carry out impregnation of the nonaqueous electrolyte to an internal electrode object can be mentioned after holding the internal electrode object which comes closely to wind around both sides of a 10cm metallic foil the positive negative electrode board which carried out coating of the electrode active material through a separator in a cell case In this case, solid-state powder, such as a zeolite, has the problem which cannot sink in easily in the interior of this internal electrode object.

[0009] That is, even if it is fully effective to use a zeolite for moisture removal processing of nonaqueous electrolyte before filling up a cell, there is a question in the moisture removal effect at the time of making it exist in a cell. Furthermore, even if solid-state powder is able to sink into the internal electrode inside of the body, it carries out blinding of the separator partially, and has a possibility of checking a cell reaction.

[0010] On the other hand, when an acid anhydride is used, and an acid anhydride hydrates, moisture removal can be performed, but since the elimination reaction of water occurs easily and moisture melts into nonaqueous electrolyte again when discharge of a high current etc. is performed and cell temperature rises, it is hard to call it not necessarily sufficient method from a viewpoint of reliability over a long period of time.

[0011] In addition, even if it is the case where a moisture remover is added to nonaqueous electrolyte, it is expected that it is difficult to remove moisture completely. Therefore, it considers that generating of HF is unescapable, and the component which removes HF in addition to a moisture remover is also added, and it is thought desirable to prevent the corrosion of the metallic material by HF etc. Moreover, it is thought by replacing with a moisture remover and adding HF remover that active jamming of the metallic corrosion and the cell reaction by HF can be inhibited.

[0012]

[Means for Solving the Problem] A place which this invention is made in view of a trouble of the conventional technology mentioned above, and is made into the purpose is by removing or fixing moisture and HF in the electrolytic solution which has big effect on the cycle property of a cell to control electrolytic disassembly and inhibition of a cell reaction and offer a lithium secondary battery excellent in reliability.

[0013] That is, according to this invention, it is a lithium secondary battery using nonaqueous electrolyte which contains a lithium compound as an electrolyte, and lithium secondary battery ** characterized by water extractant being added by nonaqueous electrolyte is offered.

[0014] As water extractant, what is dissolved in nonaqueous electrolyte is used suitably, and, specifically, can mention an organic phosphorous compound. As for this organic phosphorous compound, it is still more desirable that it is what has P=O association, and that they are phosphoric ester or phosphine oxide.

[0015] Moreover, according to this invention, it is a lithium secondary battery using nonaqueous electrolyte which contains a lithium compound as an electrolyte, and lithium secondary battery ** characterized by fluoric acid extractant being added by the nonaqueous electrolyte concerned is offered.

[0016] It is desirable for an organic silicon compound or organic antimony compounds to be used suitably, and to use what is dissolved especially in nonaqueous electrolyte as fluoric acid extractant, here. It is the silanes which are suitably used as an organic silicon compound. In addition, it is also desirable to add water extractant and fluoric acid extractant to the electrolytic solution at coincidence.

[0017] Although there is especially no limit in an electrode active material used for a lithium secondary battery of this invention mentioned above, when a manganic acid lithium which has cubic Spinel structure which used a lithium and manganese as a principal component as positive active material is used, internal resistance of a cell can be stopped small, improvement in a cycle property is achieved by the synergistic effect with deterioration control of nonaqueous electrolyte in this case, and it is desirable. A lithium secondary battery of this invention is suitably used as a power supply for motorised of an electric vehicle with which cell capacity is adopted suitable for a large-sized cell of 2 or more Ahs, and discharge of a high current is performed frequently, or a hybrid electric vehicle etc.

[0018]

[Embodiment of the Invention] The lithium secondary battery of this invention aims at improvement in a cycle property by controlling deterioration of the nonaqueous electrolyte using the nonaqueous electrolyte which contains a lithium compound as an electrolyte. Therefore, there is no limit in other materials and cell structures in any way. Hereafter, it outlines about the structure first in the primary-member list which constitutes a cell first.

[0019] One structure of the internal electrode object which can also be said to be the core of a lithium secondary battery is the single cellular structure which is what carried out press forming of positive/negative each electrode active material which is seen by the coin cell of small capacity to disc-like, and sandwiched the separator.

[0020] One structure of the internal electrode object used for a cell with a large capacity to a small capacity cell like a coin cell is a winding mold. As shown in the perspective diagram of drawing 1, it winds around the periphery of a winding core 13, and the winding mold internal electrode object 1 is constituted so that the positive-electrode board 2 and the negative-electrode board 3 may not contact directly the positive-electrode board 2 and the negative-electrode board 3 through the separator 4 which consists of porous polymer. It can also perform easily that the number of the electrode leads 5-6 attached in the positive-electrode board 2 and the negative-electrode board 3 (it is hereafter described as "the electrode board 2 and 3".) establishes two or more electrode leads 5-6, and at least one makes current collection resistance small what is necessary be just to be.

[0021] The laminating mold which comes to carry out the laminating of the internal electrode object of the single cell mold used for a coin cell to two or more steps as another structure of an internal electrode object is mentioned. As shown in drawing 2, the laminating mold internal electrode object 7 is what carried out the laminating of the positive-electrode board 8 and the negative-electrode board 9 of a predetermined configuration by turns while inserting the separator 10, and attaches the electrode lead 11-12 of at least one in one electrode board 8-9. The material of construction, the production method, etc. of the electrode board 8-9 are the same as that of electrode board 2 and 3 grades in the winding mold internal electrode object 1 mentioned later.

[0022] Next, the winding mold internal electrode object 1 is further explained to an example about the configuration at details. The positive-electrode board 2 is produced by carrying out coating of the positive active material to both sides of a current collection substrate. Although a metallic foil with the corrosion resistance good as a current collection substrate over positive-electrode electrochemical reaction, such as aluminium foil and a titanium foil, is used, a punching metal or a mesh (network) can also be used in addition to a foil. Moreover, as positive active material, lithium transition-metals multiple oxides, such as a manganic acid lithium (LiMn_2O_4), and a cobalt acid lithium (LiCoO_2), a nickel acid lithium (LiNiO_2), are used suitably, and carbon impalpable powder, such as acetylene black, is preferably added to these as electric conduction assistant **.

[0023] When the manganic acid lithium (it is hereafter described as " LiMn_2O_4 spinel".) which has cubic Spinel structure especially is used here, as compared with the case where other electrode active materials are used, resistance of an internal electrode object can be made small and it is desirable. It is combining with the effect of reduction of this internal resistance, and it appears more notably, improvement in the cycle property of a cell is achieved, and the effect of a property improvement of the nonaqueous electrolyte in this invention mentioned later is desirable.

[0024] In addition, 2LiMn_4 spinel is not limited to the thing of such stoichiometric composition, and the spinel which replaced a part of Mn by other one or more elements and which is expressed with general formula $\text{LiMXMn}_2\text{-XO}_4$ (M expresses a substitute element and X expresses the amount of substitute.) is also used suitably. As a substitute element M, hereafter, although listed by the symbol of element, Li, Fe, Mn, nickel, Mg, Zn, B, aluminum, Co, Cr, Si, Ti, Sn, P, V, Sb, Nb, Ta, Mo, and W are mentioned.

[0025] If it is in the substitute element M, Li theoretically here + univalent, Fe, Mn, Although nickel, Mg, and Zn are elements with which as for + trivalent, and Si, Ti and Sn + tetravalence, and P, V, Sb, Nb and Ta serve as Mo, + pentavalence and W serve as ion of +6 **, and + divalent, and B, aluminum, Co and Cr dissolve in LiMn_2O_4 In a + divalent case, in a + trivalent case, about Cr, there may also be [Sn / Co and / Ti / Fe, Sb, and / Mn] a case of + tetravalence and +6 ** in a + trivalent and + tetravalent case.

[0026] Therefore, various kinds of substitute elements M may not need that it is 4 so that it may exist in the condition of having a mixed valence and may not necessarily be expressed with stoichiometric composition about the amount of oxygen, but they may suffer a loss by within the limits for maintaining the crystal structure, or may exist superfluously.

[0027] Coating of positive active material is performed by using a roll coater etc., and applying and drying the slurry or paste which added and produced the solvent, the binder, etc. to positive-active-material powder at a current collection substrate, and press processing etc. is performed if needed after that.

[0028] The negative-electrode board 3 is producible like the positive-electrode board 2. A metallic foil with-the corrosion resistance good as a current collection substrate of the negative-electrode board 3 over negative-electrode electrochemical reaction, such as copper foil or a nickel foil, is used suitably. As a negative-electrode active material,

nature powder [, such as an amorphous system carbonaceous material, an artificial graphite, and a natural graphite,] of high graphitized carbon, such as soft carbon and hard carbon, is used.

[0029] What made the polyethylene film (PE film) of Li^+ permeability which has micro pore 3 layer structures inserted with the porous polypropylene film (PP film) of Li^+ permeability as a separator 4 is used suitably. PE film becomes soft at about 130 degrees C, micro pore is crushed, and this serves as the safety device which controls, migration, i.e., the cell reaction, of Li^+ , when the temperature of an internal electrode object rises. And by pinching this PE film with PP film with more high softening temperature, when PE film becomes soft, PP film holds a configuration, prevents contact and the short circuit of the positive-electrode board 2 and the negative-electrode board 3, and becomes securable [positive control of a cell reaction, and safety].

[0030] The electrode lead 5-6 is attached in the portion which the current collection substrate with which coating of the electrode active material is not carried out in the electrode board 2-3 at the time of the winding activity of this electrode board 2-3 and a separator 4 exposed, respectively. The thing of the shape of a foil which consists of the same quality of the material as the current collection substrate of each electrode board 2-3 as electrode lead 5-6 is used suitably. Attachment to the electrode board 2-3 of the electrode lead 5-6 can be performed using ultrasonic welding, spot welding, etc. When the electrode lead 5-6 is attached, respectively at this time so that the electrode lead of one electrode may be arranged in the end side of the internal electrode object 1 as shown in drawing 1 , the contact during the electrode lead 5-6 can be prevented, and it is desirable.

[0031] Securing a flow with the electrode lead 5-6 with the terminal for taking out current outside first in the assembly of a cell, the produced internal electrode object 1 is inserted in a cell case, and it holds in a stable location. Then, after carrying out impregnation of the nonaqueous electrolyte, a cell is produced by closing a cell case.

[0032] Now, the nonaqueous electrolyte used for the lithium secondary battery of this invention next is explained. As a solvent, an independent solvent or mixed solvents, such as a thing of carbonate systems, such as ethylene carbonate (EC), diethyl carbonate (DEC), and dimethyl carbonate (DMC), propylene carbonate (PC) and gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, and an acetonitrile, are used suitably.

[0033] As the lithium compound dissolved in such a solvent, i.e., an electrolyte, lithium complex fluorine compounds, such as a 6 phosphorus-fluoride acid lithium (LiPF_6) and hoe lithium fluoride (LiBF_4), or a lithium halogenide called lithium perchlorate (LiClO_4) is mentioned, and one kind or two kinds or more are dissolved and used for said solvent. It is desirable for oxidative degradation to be unable to happen easily and to use conductive high LiPF_6 of nonaqueous electrolyte especially.

[0034] Although severe moisture management is made in the manufacture phase of a solvent or an electrolyte, and a storage phase in production of such nonaqueous electrolyte, mixing of minute amount moisture is not avoided. Moreover, if it thinks like the erector of a cell, since components other than nonaqueous electrolyte will usually be kept in atmospheric air, a possibility of adsorbing the moisture of a minute amount on the surface is very high, and even if such moisture processes desiccation etc. at a cell assembly front or the time of assembly, it is not easily removable [moisture].

[0035] Then, in this invention, what added water extractant is further used for the general nonaqueous electrolyte which comes to dissolve the electrolyte mentioned above in a predetermined organic solvent as the electrolytic solution with which it is filled up in a cell. Removal of the moisture which it became possible to reduce the moisture concentration in nonaqueous electrolyte before the impregnation to a cell, and was sticking to the electrode board etc. by addition of water extractant after pouring in to a cell will be performed easily. In this way, electrolytic disassembly is controlled and improvement in a cycle property is achieved.

[0036] The water extractant in this invention is a concept which does not contain the moisture remover indicated by JP,9-139232,A quoted previously and JP,7-122297,A, it dissolves in an organic solvent, and reacts in a free water molecule with the high activity which exists in an organic solvent, and the form of a(water extractant) -(H₂O) b, and what has the property which lowers the activity of water is said.

[0037] It is desirable to mix with the electrolytic solution to homogeneity and to use the thing of the shape of a liquid by which impregnation is carried out to homogeneity to the internal electrode inside of the body as such water extractant. As water extractant which can be used for this invention, an organic phosphorous compound, an amine compound, etc. can specifically be mentioned. When using an organic phosphorous compound, it is desirable that it is what has P= O association, and if a compound name is mentioned, phosphine oxide, such as phosphoric ester, such as trimethyl phosphate, tree 2-propyl phosphate, tributyl phosphate, and tetra-isopropyl ethylene FOSUFONEITO, and

tributyl phosphine oxide, trioctyl phosphine oxide, triphenyl phosphine oxide, can be mentioned.

[0038] Here, the reaction of the water extract at the time of using trimethyl phosphate is expressed like the ** 1 following formula.

[0039]

[Formula 1] $a(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + b\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}(\text{O}) + a(\text{H}_2\text{O}) + b$ [0040] Now, as mentioned above, even if it is the case where extractant is added to nonaqueous electrolyte, it is expected that it is difficult to remove moisture completely. Therefore, in addition to water extractant, the fluoric acid extractant which removes HF directly is also added, and it is thought desirable to prevent the corrosion of the metallic material by HF etc. Moreover, also by replacing with water extractant and adding to nonaqueous electrolyte independently, fluoric acid extractant contributes to control of the metallic corrosion by HF etc., and is considered that improvement in a cycle property is achieved.

[0041] From such a viewpoint, adding fluoric acid extractant to nonaqueous electrolyte is also suitably performed in this invention. Although fluoric acid extractant could be used together with water extractant and it could use, as shown in the test result mentioned later, even if it was the case where it used independently, contributing to improvement in a cycle property greatly was checked like the case where water extractant is used independently.

[0042] It is desirable for an organic silicon compound or organic antimony compounds to be used suitably, and to use a liquid material like water extractant as fluoric acid extractant. As an organic silicon compound, silanes and a polysiloxane can be mentioned and especially the things used suitably are silanes, such as a triethyl silane, a triphenyl silane, methyl triethoxysilane, an ethyl silicate, methyltriacetoxysilane, ethyl trichlorosilane, and an iodine trimethyl silane. Tetra-phenyl antimony ion can be mentioned as organic antimony compounds.

[0043] Here, the reaction of the fluoric acid extract at the time of using a triethyl silane is expressed like the ** 2 following formula.

[0044]

[Formula 2] $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH} + \text{HF} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF} + \text{H}_2$ [0045] In addition, as shown in the-izing 2 above-mentioned formulas, the fluoric acid extractant in this invention does not fix the HF itself, and forms a compound with fluorine ion. Although there is generating of hydrogen gas when silanes are used, the yield is a minute amount, does not result in a big change to cell internal pressure, and does not have a bad influence on a cell property, either.

[0046] Drawing 3 is the graph which showed the cycle property of the cell produced using the various nonaqueous electrolyte shown in a table 1. As an organic solvent, the equivalent (grade volume) mixed solvent of EC and DEC is used, using LiPF₆ as an electrolyte, and these are common about all samples. And although a triethyl silane is added as water extractant in the example 1, tributyl phosphate is added as fluoric acid extractant in the example 2 and both a triethyl silane and tributyl phosphate are added in the example 3 as shown in a table 1, neither water extractant nor fluoric acid extractant is added in the example of a comparison.

[0047]

[A table 1]

	添加物	非水電解液 1ml 当たりの添加量	非水電解液	
			電解質	有機溶媒
実施例1	トリエチルシラン	10 μ l	LiPF ₆	EC+DEC
実施例2	リン酸トリブチル	10 μ l		
実施例3	トリエチルシラン／	5 μ l／		
	リン酸トリブチル	5 μ l		
比較例	(無し)	—		

[0048] In addition, the cell concerning examples 1-3 and the example of a comparison Use 2OLiMn₄ spinel as positive active material, and to this acetylene black as an electric conduction assistant what was added about 4% of the weight by the outside ratio Furthermore, the positive-electrode board which carried out coating and produced the positive-electrode material slurry which added and produced the solvent and the binder so that it might become the thickness of about 100 micrometers to both sides of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers, respectively, Using the same method, by using carbon powder as a negative-electrode active material, a winding mold internal electrode object is produced using the produced negative-electrode board which carried out coating so that it may

become the thickness of about 80 micrometers at copper foil with a thickness of 10 micrometers, after holding in a cell case, it is filled up with said nonaqueous electrolyte, respectively, and it is produced. All the cell capacity after first time charge of these various cells was about 10 Ah(s).

[0049] Moreover, the cycle trial was performed by repeating this by making into 1 cycle the charge-and-discharge cycle shown in drawing 4. That is, the cell of the charge condition of 50% of depth of discharge was stopped for 18 seconds, after discharging for 9 seconds in current 100A equivalent to 10C (discharge rate), and it charged [70A] for 27 seconds by 18A continuously after charge for 6 seconds after that, and 1 cycle was set as the pattern again made into 50% of charge condition. In addition, the gap of the depth of discharge in each cycle was stopped by tuning the 2nd current value (18A) of charge finely to the minimum. Moreover, in order to know change of the cell capacity under this durability test, volumetry set to charge halt voltage 4.1V and extinction voltage 2.5V by the current strength of 0.2C was performed suitably, and relative discharge capacity was calculated with the value which ^{**}(ed) cell capacity in the predetermined number of cycles by first-time cell capacity.

[0050] As a test result was shown in drawing 3, when either [at least] water extractant or fluoric acid extractant was added by nonaqueous electrolyte, it was checked as compared with the cell concerning the example of a comparison that a cycle property is improved. It is considered to originate in a total addition being tales doses that the cycle property of an example 3 that both water extractant and fluoric acid extractant were added is equivalent to an example 1 or an example 2.

[0051] Now, it cannot be overemphasized that the lithium secondary battery of this invention mentioned above is not what asks cell structure. Here, moisture management is easy for performing by production of the component, and performing cell assembly in a storage list in an inert gas ambient atmosphere by the coin cell of small capacity, since the cell itself is small etc. However, in production of the cell with a large capacity using the internal electrode object 1-7 of the winding mold mentioned above or a laminating mold For example, it is hard to consider being produced in the environment which removed moisture completely, even if it is the air conditioned room which the coating of the electrode active material to a current collection substrate needs to use comparatively large-scale equipment, is performed in the open air and the same ambient atmosphere even if it is the interior of a room, and performs especially moisture management actually from the point of a manufacturing cost.

[0052] Therefore, this invention is adopted suitable for a cell with a big cell capacity for which the moisture management by the manufacturing process is not easy. Specifically, the cell capacity for which the internal electrode object 1-7 of a winding mold or a laminating mold is used is adopted suitable for the thing of 2 or more Ahs. Although it cannot be overemphasized that it is not that to which the use of a cell is also limited, it can use especially suitable for motorised [of an electric vehicle or a hybrid electric vehicle] as a mass cell by which low internal resistance and the outstanding cycle property are demanded.

[0053] In addition, in cells for motorised, such as an electric vehicle, discharge of a high current is needed at the time of acceleration and a climb etc., and the rise of cell temperature takes place at this time. However, since it cannot happen easily that the moisture and HF which were extracted separate again and melt into nonaqueous electrolyte even if it is the case where cell temperature rises when the nonaqueous electrolyte of this invention which added either [at least] water extractant or fluoric acid extractant at least is used, good maintenance of a cycle property is achieved.

[0054]

[Effect of the Invention] According to this invention, it is possible to remove the moisture and HF in nonaqueous electrolyte efficiently and certainly at which [before and after filling up with nonaqueous electrolyte into a cell] time. There is an advantage which can also perform removal of the moisture which will be contained in nonaqueous electrolyte after restoration in a cell because the moisture which was carrying out adsorption etc. to while assembling a cell especially components melts into nonaqueous electrolyte, and removal of HF generated with such moisture. This invention does so the outstanding effect that improvement in a cycle property, i.e., life[super-]-izing of a cell, is achieved, according to the moisture removal effect or the HF removal effect.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the perspective diagram showing the structure of a winding mold internal electrode object.

[Drawing 2] It is the perspective diagram showing the structure of a laminating mold internal electrode object.

[Drawing 3] It is the graph which shows a cycle test result.

[Drawing 4] It is the graph which shows the charge-and-discharge pattern in a cycle trial.

[Description of Notations]

1 [-- A separator, 5 / -- An electrode lead, 6 / -- An electrode lead, 7 / -- A laminating mold internal electrode object
8 / -- A positive-electrode board, 9 / -- A negative-electrode board, 10 / -- A separator, 11 / -- An electrode lead, 12 / -
- An electrode lead, 13 / -- Winding core.] -- A winding mold internal electrode object, 2 -- A positive-electrode
board, 3 -- A negative-electrode board, 4

[Translation done.]

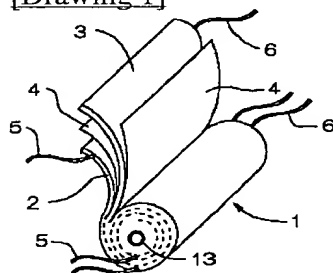
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

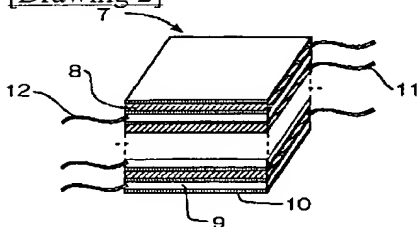
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

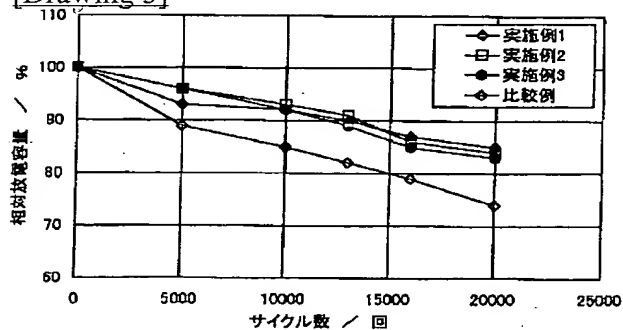
[Drawing 1]



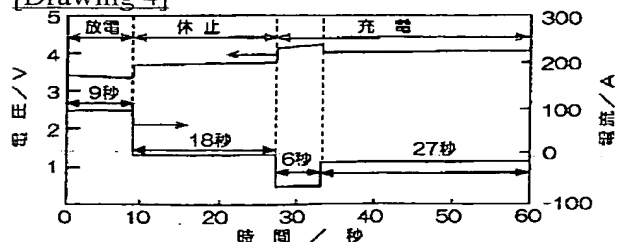
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]